

THE STUDY OF CAST IRON GRAPHITIZATION IN VACUUM

STUDIUM GRAFITIZACE LITIN VE VAKUU

J. LAŠTOVICA¹, J. ŠENBERGER², A. ZÁDĚRA³

ABSTRAKT: Grafitizace litin je ovlivněna přítomností krystalizačních zárodků. V práci je navržen experiment pro selektivní výběr chemického složení krystalizačních zárodků redukcí litiny uhlíkem ve vakuu. Tavenina je v kontaktu pouze s vybraným chemicky čistým oxidem. K experimentu je použita vsázka s nízkým obsahem síry bez prvků s vysokou afinitou ke kyslíku. Oxidy s nižší afinitou ke kyslíku jsou redukovány. V litině zůstanou přítomny pouze oxidy vybraného prvku. Litina krystalizuje za velmi nízké aktivity kyslíku a síry. U vyrobených vzorků je sledována morfologie grafitu.

ABSTRACT: Graphitization of cast irons is influenced by the presence of crystal nuclei. The work suggests an experiment for a selective choice of chemical composition of crystal nuclei by reduction of cast iron with carbon in vacuum. The melt is in contact with the chosen chemically pure oxide only. A charge with low sulphur content without elements with high affinity to oxygen is used for experiment. Oxides with lower affinity to oxygen are reduced. Oxides of chosen elements will remain present in cast iron only. Cast iron crystallizes under very low oxygen and sulphur activities. In made samples the graphite morphology is monitored.

KLÍČOVÁ SLOVA: Morfologie grafitu, krystalizace, krystalizační zárodky

KEY WORDS: graphite morphology, crystallization, crystal nuclei

1 ÚVOD

Řízení morfologie grafitu nabývá na významu v souvislosti s optimalizací vlastností litin vzhledem k jejich použití. Morfologie, velikost a distribuce grafitu má rozhodující vliv na mechanické, slévárenské, a fyzikální vlastnosti vyžadované pro různé použití ve strojírenství a zejména v automobilovém průmyslu. Jedná se zejména o tepelnou vodivost, schopnost tlumit vibrace a obrobitelnost. Na jedné straně jsou litiny s hrubým lupinkovým grafitem s dobrou tepelnou vodivostí, velkou schopností útlumu ale nízkými mechanickými vlastnostmi. Na druhé straně jsou litiny s kuličkovým grafitem s vysokými mechanickými vlastnostmi ale nižší tepelnou vodivostí a schopností útlumu. Lze předpokládat, že mezi oběma krajními typy je možné plynule měnit vlastnosti zněnou morfologie grafitu a tak optimalizovat požadavky mezi mechanickými a ostatními vlastnostmi litin.

Morfologie grafitu souvisí zejména s chemickým složením litiny a rychlostí ochlazování. Z chemického složení mají rozhodující význam kyslík a síra. Oba prvky mají významný vliv na

¹ Ing. Jaroslav Laštovica – FSI, VUT v Brně, ÚST, odbor slévárenství

² Doc. Ing. Jaroslav Šenberger, CSc. – FSI, VUT v Brně, ÚST, odbor slévárenství

³ Ing. Antonín Záděra, Ph.D. – FSI, VUT v Brně, ÚST, odbor slévárenství

povrchové napětí a při teplotách tuhnutí litiny tvoří sloučeniny, které (jak se předpokládá) mohou být krystalizačními zárodky pro krystalizaci grafitu. Složení sloučenin, které jsou v litině jako vměstky závisí na přítomnosti ostatních prvků, zejména prvků s vysokou afinitou ke kyslíku a síře. V tomto případě se jedná zejména o vápník, hořčík a kovy vzácných zemin. Kromě kyslíku a síry reagují s těmito prvky s vysokou afinitou k síře a kyslíku také další prvky, které se vyskytují v litině ve stopových množstvích obvykle do 100 ppm. Jedná se o cín, antimon, vizmut, olovo, arzen a další prvky, které se v litině obvykle nesledují. Do této skupiny prvků lze zařadit i fosfor jehož koncentrace v litinách jsou vyšší. Málo je známý vliv nitridů, které se rovněž mohou podílet na krystalizaci grafitu. Z prvků s vysokou afinitou k dusíku ovlivňující grafitizaci lze jmenovat hliník, titan a zirkonium. Po odlití formy se s poklesem teploty mění schopnost reakce prvků přítomných v tavenině, protože míra reakční schopnosti (volná entalpie) nazývaná též afinita je funkcí teploty. Závislost volné entalpie na teplotě má u různých reakcí různý průběh a při teplotách blízkých teplotě grafitizace mohou některé prvky vstupovat do reakcí, které by za vyšších teplot nebyly možné. Během tuhnutí dochází dále k rozdělení prvků mezi tuhou a tekutou fázi. Prvky, které zvyšují aktivitu uhlíku obohacují tuhou fázi, prvky které snižují aktivitu uhlíku segregují do zbylé taveniny. Aktivita prvků ve zbylé tavenině jsou potom jiné než byly tyto aktivity v litině před začátkem tuhnutí.

Na základě uvedených poměrů se může měnit složení vměstků, kterým je připisován rovněž důležitý vliv na grafitizaci. V litině přítomné vměstky se mohou na základě uvedených změn chemického složení a afinity prvků v jednotlivých reakcích rozpouštět a mohou vznikat nové sloučeniny. Také v důsledku změny afinity prvků v jednotlivých reakcích mohou na povrchu stávajících sloučenin-vměstků narůstat sloučeniny o jiném chemickém složení. Vhodnost vměstku jako krystalizačního zárodku závisí jen na složení jeho povrchových vrstev, na kterých narůstá grafit. K vytváření povrchových vrstev na vměstku nadkritické velikosti stačí jen malé množství nové fáze (chemické sloučeniny). Proto i prvky, které jsou přítomné v litině ve stopových množstvích se mohou podílet na vytváření podmínek pro grafitizaci. V tomto případě bude mít velký vliv i rychlost chlazení.

Některé teorie vysvětlují vznik různých forem grafitu z pozice vlivu chemického složení litiny, zejména silně reaktivních prvků na fyzikálně-chemické vlastnosti litiny. Jedná se zejména o vliv na vlastnosti mezifázového rozhraní mezi krystalizačním zárodkem a litinou. Jiné teorie spojují růst různých forem grafitu se složením krystalizačního zárodku. Ve skutečnosti nelze vliv chemického složení litiny a chemického složení zárodku oddělovat, protože složení produktů reakcí probíhající v litině je výsledkem reakcí, do kterých vstupuje chemické složení litiny. Průběh reakcí a jejich produkty závisí také na teplotě, při které k reakci dochází a na případných segregčních pochodech, které mění aktivitu látek do reakce vstupujících. Při teplotách krystalizace ocelí cca 1500 °C přicházejí v úvahu jako krystalizační zárodky jen některé oxidy, které jsou za těchto podmínek stabilní. Grafitizace litin probíhá při teplotách o cca 300 až 350 °C nižších než jsou teploty při kterých krystalizuje ocel. Při těchto teplotách jsou termodynamicky stabilní nejen oxidy a sulfidy ale také karbidy a nitridy. Jsou také možné reakce mezi prvky s vysokou afinitou ke kyslíku a síře s uvedenými stopovými prvky za vzniku dosud nepopsaných sloučenin.

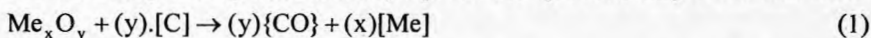
Tím, že grafitizace probíhá za relativně nízkých teplot, je možný průběh řady reakcí, které nejsou doposud prozkoumány. Sledovat příčiny a důsledky dějů, které ovlivňují krystalizaci je proto složitější než sledovat krystalizaci ocelí. Pro výzkum podmínek grafitizace je navržen postup, který má snížit pravděpodobnost průběhu více reakcí, které formují krystalizační zárodky. Postup je založen na předpokladu selektivní redukce oxidů v litině uhlíkem ve vakuu. Dezoxidační schopnost uhlíku roste s teplotou a s poklesem tlaku na mezifázovém rozhraní mezi atmosférou a kovem. Uhlík za vhodných podmínek je schopen redukovat všechny oxidy za vzniku oxidu uhelnatého, který je v litině prakticky nerozpustný. Reakce mezi oxidem a kovem se zastaví při dosažení rovnovážné aktivity redukovaného prvku. Hodnotu rovnovážné aktivity lze nastavit zvolením tlaku a teploty. Dosažené rovnováze odpovídá také rovnovážná aktivita kyslíku. Všechny oxidy které jsou za daných podmínek (daných teplotu, tlakem a chemickým složením litiny) v rovnováze s vyšší aktivitou kyslíku jsou nestabilní a jsou vyredukovány. Redukcí ve vakuu lze selektivně odstranit všechny méně stabilní oxidy a vyloučit tak jejich podíl na grafitizaci. Při redukci oxidu hořečnatého a obohacení taveniny hořčíkem by měly být vyredukovány všechny oxidy, protože hořčík má za podmínek

grafitizace z technicky běžných prvků největší afinitu ke kyslíku (vyjma Ca). „Modifikace“ litiny vyredukovaným hořčíkem by měla probíhat téměř bez přítomnosti oxidických krystalizačních zárodků. Za těchto podmínek je možné sledovat grafitizaci a odpovědět na otázku jaké budou vznikat formy grafitu v tavenině velmi chudé na oxidické zárodky. Ve vakuu je možné také významně snížit obsah síry v litině a sledovat vliv síry na grafitizaci.

2 NÁVRH EXPERIMENTU

Ve vakuové indukční peci bude sledován zejména vliv hořčíku, vápníku a dalších prvků na grafitizaci po hluboké dezoxidaci litiny uhlíkem. Vyzdívka kelímku, která bude ve styku s roztavenou litinou bude vyrobena z chemicky čistého oxidu hořečnatého, vápenatého a oxidů dalších sledovaných prvků. V kelímku bude taven vzorek litiny o hmotnosti cca 1 kg. Během tavení a udržování litiny na teplotě bude měřena teplota kovu.

Reakci mezi uhlíkem a oxidem lze popsat reakcí (1). Z reakce (1) vyplývá, že v uvažovaném směru budou reakčními produkty oxid uhelnatý a prvek Me vyredukovaný z oxidické fáze.



Většina metalurgických pochodů probíhá za konstantního tlaku a teploty, jsou to děje izobaricko izotermické. Termodynamickou pravděpodobnost průběhu reakce (1) lze za těchto podmínek určit stanovením celkové změny Gibbsovy energie (termodynamického potenciálu) pomocí van't Houtovy reakční izotermie

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R \cdot T \cdot \ln \frac{a_{\text{CO}}^y \cdot a_{\text{Me}}^x}{a_{\text{Me}_x\text{O}_y} \cdot a_{\text{C}}^y} \quad (2)$$

$a_{\text{CO}} = p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}}^\circ$ -aktivita oxidu uhelnatého je dána poměrem parciálního tlaku CO ku standardnímu tlaku. Pro ideální chování směsi plynů a zvolený standardní tlak $p_{\text{CO}}^\circ = 1$ platí $a_{\text{CO}} = p_{\text{CO}}$. Při redukci čistého oxidu dále platí pro Raoultovu aktivitu $a_{\text{Me}_x\text{O}_y} = 1$ a pro případ rovnováhy $\Delta G = 0$. Rovnice (2) nabývá za uvedených podmínek tvar:

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \ln \frac{p_{\text{CO}} \cdot a_{\text{Me}}^x}{a_{\text{C}}^y} \quad (3)$$

Pro zvolenou koncentraci uhlíku a koncentraci hořčíku po dosažení rovnováhy lze ke zvolené teplotě vypočítat rovnovážný tlak oxidu uhelnatého. Předpokládá se, že během redukce oxidů uhlíkem bude parciální tlak oxidu uhelnatého roven tlaku ve vakuové indukční peci.

Pro výpočty byly použity hodnoty volné entalpie oxidu uhelnatého a oxidů jejichž přítomnost v litině před redukcí je možno očekávat uvedených v Tab. 1.

Tab. 1 - Změna volné entalpie při reakci prvků s kyslíkem [1]

Reakce	ΔH	ΔS
$[\text{C}] + [\text{O}] = \{\text{CO}\}$	-19972	40,98
$[\text{Si}] + 2[\text{O}] = (\text{SiO}_2)$	-595586	-227,13
$2[\text{Al}] + 3[\text{O}] = (\text{Al}_2\text{O}_3)$	-1207036	-391,25
$[\text{Ti}] + 2[\text{O}] = (\text{TiO}_2)$	-677652	-228,22
$[\text{Zr}] + 2[\text{O}] = (\text{ZrO}_2)$	-782910	-227,93
$[\text{Mg}] + [\text{O}] = (\text{MgO})$	-595259	-158,98
$[\text{Ca}] + [\text{O}] = (\text{CaO})$	-648682	-145,96

Pro zvolené chemické složení (v hmotnostních %) byly vypočteny Henryho aktivity za použití hodnot interakčních součinitelů uvedených v Tab. 2. Hodnoty interakčních koeficientů platí pro teploty 1600°C a nebyly na teploty reakcí přepočteny. Dále byla ve výpočtech zanedbána změna obsahu uhlíku, která nastane v důsledku redukce oxidů. Některé interakční koeficienty byly vypočteny na základě známého vztahu (4).

$$e_B^C = e_C^B \cdot \frac{M_B}{M_C} \quad (4)$$

Tab. 2 - Interakční koeficienty [1]

e_C^X	e_{Mg}^X	e_{Al}^X	e_{Si}^X	e_{Ca}^X
$e_C^C = 0,14$	-	$e_{Al}^{Al} = 0,045$	$e_{Si}^{Si} = 0,11$	$e_{Ca}^{Ca} = -0,002$
$e_C^{Mg} = -0,016 *$	$e_{Mg}^C = -0,033 ***$	$e_{Al}^C = 0,097 *$	$e_{Si}^C = 0,187 *$	$e_{Ca}^C = -0,33 *$
$e_C^{Al} = 0,043$	$e_{Mg}^{Si} = 0,0089 ***$	$e_{Al}^{Si} = 0,056$	$e_{Si}^{Ca} = -0,067 **$	$e_{Ca}^{Si} = -0,097$
$e_C^{Si} = 0,08$	-	-	$e_{Si}^{Mg} = 0,01 *$	-
$e_C^{Ca} = -0,097$	-	-	$e_{Si}^{Al} = 0,058 **$	-

* interakční koeficienty vypočteny dle rovnice (4), ** převzato z liter. [2], ***převzato z liter.[3]

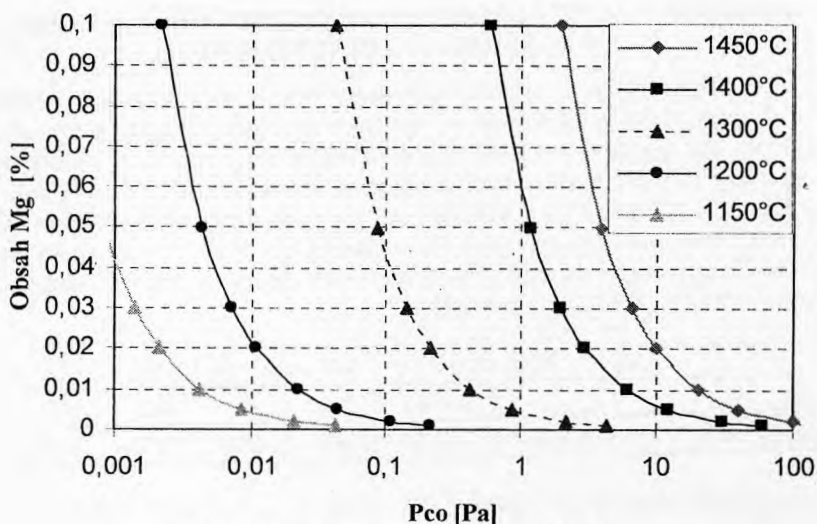
3 VÝSLEDKY VÝPOČTŮ TERMODYNAMICKÉ ROVNOVÁHY

ROVNOVÁHA Fe-C-Si-Ca-O

V litině s kuličkovým grafitem je doporučen zbytkový obsah Mg okolo 0,03 až 0,05 %. Aby takové množství bylo možné vyredukovat ve vakuu z oxidů s jednotkovou aktivitou MgO, je nutné dosáhnout velmi nízkých tlaků. Je to způsobenou vysokou stabilitou oxidu MgO. Závislost mezi rovnovážnou koncentrací hořčíku a uhlíku na tlaku při různých teplotách je uvedena na Obr. 1. V uvedeném případě odpovídá koncentraci 0,04 % Mg při teplotě 1400 °C tlak cca 2 Pa. Nabízí se možnost provedení redukce Mg při vyšší teplotě, kdy při nárůstu teploty dochází k posunu rovnováhy do vyšších tlaků. To však může mít za následek větší intenzitu vypařování Mg.

ROVNOVÁHA Fe-C-Si-Ca-O

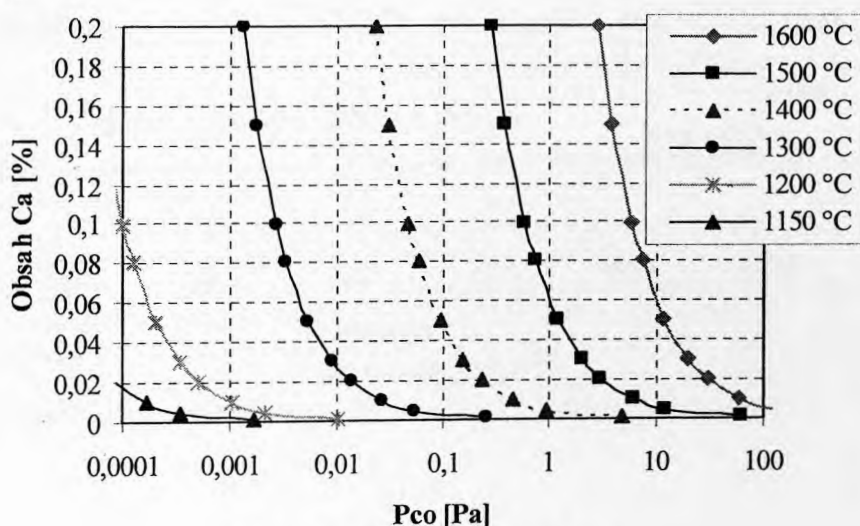
Vápník je prvek, který má za uvedených podmínek ještě vyšší afinitu ke kyslíku než hořčík. Na rozdíl od hořčíku je teplota varu čistého vápníku vyšší než 1450 °C, ani to však nemusí zaručit, že při tak nízkých pracovních tlacích (méně než 10 Pa) nebude docházet k varu vyredukovatého vápníku. Při dostatečné koncentraci vápníku bude litina dezoxidována vápníkem a produktem dezoxidace bude CaO. Vliv vápníku na morfologii litiny je málo znám, protože již stanovení vápníku rozpuštěného v litině je obtížné. V litinách jsou vedle vápníku přítomny další prvky, které rovněž ovlivňují grafitizaci a proto stanovení vlivu pouze vápníku je obtížné. Obecně se soudí, že vápník působí v LKG proti vylučování lupínkového grafitu. Vápník je zařazen mezi prvky, které zvyšují sklon k tvorbě Chunky grafitu.



Obr. 1 - Rovnováha Fe-C-Si-Mg-O

Uhlík snižuje v železe aktivitu vápníku ($e_{Ca}^C = -0,33^*$) více než hořčíku. Tím se s rostoucí koncentrací uhlíku v železe zvyšuje jeho rozpustnost. Rovněž křemík zvyšuje rozpustnost vápníku v železe. Rozpustnost vápníku v železe se zvyšuje do cca 1% uhlíku. Při vyšších koncentracích uhlíku se tvoří karbid vápníku a rozpustnost vápníku v železe se snižuje. Vápník podobně jako hořčík reaguje ve slitinách železa z dalšími prvky zejména se sírou ale také s dusíkem, fosforem, olovem, antimonem, cínem, arsenem, bismutem. Působení vápníku v litinách na morfologii grafitu je proto ovlivněno reakcemi vápníku s uvedenými prvky tedy změnou aktivity těchto prvků i vápníku.

Rovnováha v soustavě Fe-C-Si-Ca-O je uvedena na Obr. 2. Při teplotě 1500 °C a tlaku 1 Pa je v rovnováze s daným chemickým složením cca 0,05% Ca. Reakce mezi uhlíkem a vápníkem za vzniku karbidu vápníku je endotermická a proto se bude s rostoucí teplotou posunovat termodynamická rovnováha ve prospěch tvorby karbidu. Rovněž budou mít vyšší teploty vliv zvyšování vypařování vápníku. Předpokládá se, že během studia vlivu vápníku na morfologii grafitu bude sledován i jeho vliv na reakci s dalšími prvky, které jsou přítomny vždy v litině ve stopových koncentracích.



Obr. 2 - Rovnováha Fe-C-Si-Ca-O

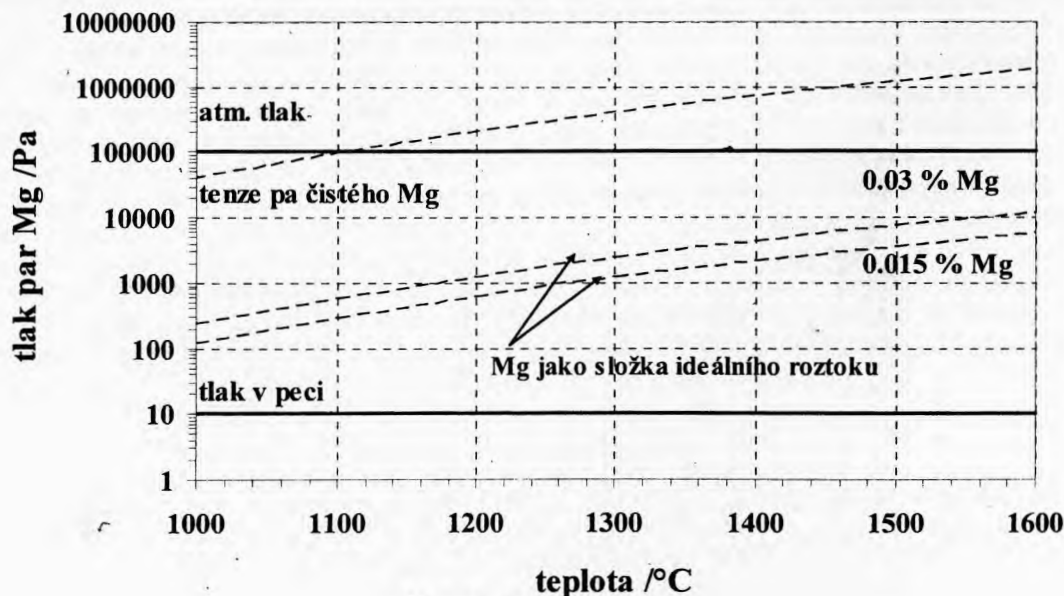
KONTROLA PARCIÁLNÍHO TLAKU PAR HOŘČÍKU A VÁPŇÍKU V PODMÍNKÁCH EXPERIMENTU

Jakékoliv tavení je vždy ve větší nebo menší míře doprovázeno i vypařováním [4]. Dosáhne-li tlak páry tlaku vnějšího okolí, nastává var, tzn. dochází k vypařování z celého objemu taveniny. Při poklesu vnějšího tlaku dochází ke snižování teploty varu. Z tohoto důvodu je potřeba provést kontrolu, zda nedojde během experimentu k varu některého z redukovaných prvků. V **Tab. 3** jsou uvedeny teploty varu vybraných prvků při atmosférickém tlaku. Za snadněji se vypařující prvky lze tak označit Ca a Mg. Pro tyto prvky byly vypočteny podle Clausius-Clapeyronovy rovnice tenze par v závislosti na teplotě **Obr. 3 a 4**. Hodnoty entalpie vypařování byly převzaty z práce [5].

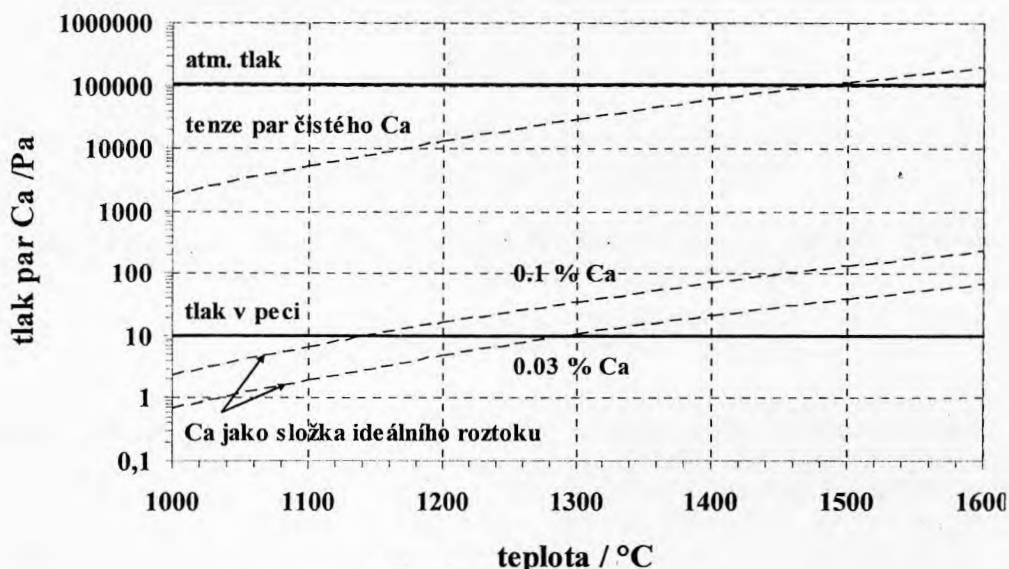
Tab. 3 - Teplota varu redukovaných prvků [9]

Prvek	Ca	Mg	Si	Al	Ti	Zr
Teplota varu °C při atm tlaku	1489	1105	3219	2450	3302	4504

Var čistého vápníku nastává při teplotě 1489 °C za atmosférického tlaku **Obr. 3**. S poklesem tlaku poroste rychlost a bouřlivost vypařování. Var hořčíku nastává při atmosférickém tlaku **Obr. 4** při teplotě 1107 °C. Ve vakuu a tlaku 10 Pa je vypočtena teplota varu čistého hořčíku 482 °C. Pro výpočet parciálních tlaků Ca a Mg v litině při různé teplotě nejsou k dispozici interakční koeficienty zejména vlivu křemíku na jejich aktivitu. Níže je uveden výpočet parciálních tlaků za předpokladu, že Ca a Mg tvoří v litině ideální roztok. V reálném roztoku budou tlaky, za kterých dojde k varu Mg resp. Ca ovlivněny nejen tlakem okolního prostředí, ale i chemickým složením taveniny, které bude ovlivňovat aktivity obou prvků. Skutečné parciální tlaky musí být nižší než vypočtené parciálního tlaku v ideálním roztoku, protože je známo, že uhlík i křemík snižují aktivity jak Ca tak i Mg.



Obr. 4 - Tenze par Mg



Obr. 4 - Tenze par Ca

Z hlediska odpařování je v soustavě Fe-Ca pro koncentraci 0,03% Ca při tlaku pod 10 Pa kritická teplota již 1300 °C. V soustavě Fe-Mg je pro koncentraci 0,03% Mg již kritická teplota nižší než teplota tavení litiny. Lze předpokládat, že redukce litiny bude probíhat jen na hladině, kde je nejnižší tlak. Pod hladinou roste rychle metalostatický tlak. Při reakci na hladině vzorku bude snížena aktivita kyslíku pod hodnoty, které jsou rovnováže s oxidy Ca a Mg. Při nízké aktivitě kyslíku v litině se budou oxidy rozkládat i pod hladinou kovu v kelímku. Při disociaci oxidů za těchto podmínek nevzniká žádná plynná fáze a reakce proto není závislá na tlaku. V hloubce 15 mm pod hladinou je metalostatický tlak cca 1000 Pa. Lze předpokládat, že kromě vlivu uhlíku a křemíku na snížení parciálního tlaku Ca a Mg budou reakce odpařování těchto prvků ovlivněny i reakcemi, které probíhají pod hladinou vzorku v kelímku indukční pece za tlaku, který je dán součtem tlaku v peci a metalostatického tlaku.

Výzkumná práce vznikla za podpory Grantové agentury České republiky - grant č. 106/08/0789

4 LITERATURA

- [1] ZEMČÍK, L.: *Návody do cvičení z fyzikální metalurgie – pro obor slévárenská technologie*. 1. vyd. Brno: VUT Brno, 1989. 64s, ISBN 80 – 214 – 1058 – 2
- [2] TAKAHASHI, K., HIDEAKI, S.: *Calcium deoxidation equilibrium in liquid iron*. Metallurgical and materials transactions B, 25B, February 1994, s. 33 až 42.
- [3] VONDRÁK, V., HAMPL, J., HANUS, A.: *Metalurgie litin mimopecní zpracování roztavené litiny (očkování, modifikace)*: FMML, 2005, 133s, ISBN 80 – 248 – 0777 - 7
- [4] MYSLIVEC, T.: *Fyzikálně chemické základy ocelářství*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1971. 437 s.
- [5] BARIN, I., KNACKE, O.: *Thermochemical properties of inorganic substance*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen m.b.H, 1973, 921 s, ISBN 3-514-00125-1